

植物葉片中多環芳香族碳氫化合物 (PAHs) 檢測方法之建立

李貽華^{1, 2*} 徐慈鴻¹ 李國欽¹ 陳明義²

1. 台中縣霧峰鄉 行政院農委會農業藥物毒物試驗所公害防治組

2. 台中市 國立中興大學生命科學系

(接受日期：2005 年 3 月 7 日)

摘 要

李貽華*、徐慈鴻、李國欽、陳明義 2005 植物葉片中多環芳香族碳氫化合物 (PAHs) 檢測方法之建立 植保會刊 47 : 155 – 168

本研究建立植物葉片中同時檢測 16 種多環芳香族碳氫化合物 (PAHs) 之分析方法。本研究以二氯甲烷萃取植物葉片，萃取液經 aluminum oxide 分離管柱淨化，以高效液態層析儀附紫外光及螢光檢測器進行定量分析。16 個 PAHs 類化合物之標準檢量線之相關係數在 0.9950–0.9999 間。分別添加 0.2、1.0 及 2.0 μg 之標準品於葉片中進行回收率試驗，平均回收率分別為 47.4–88.6 %、50.5–89.9 % 及 49.8–91.9 %。本方法可適用於大花咸豐草、紫花霍香薊、昭和草、構樹及榕樹等植物葉片中 16 種 PAHs 含量之檢測。以此方法針對污染源周邊植物進行 16 種 PAHs 累積量之調查，共分析 55 件樣品，其中有 11 件測得 PAHs，顯示台灣地區污染源周邊植物已有 PAHs 累積之受污染現象。大花咸豐草葉片上累積之 PAHs 較其他植物為高，它又是台灣極普遍之菊科野草，對 PAHs 污染具忍受性，適合作為台灣地區監測 PAHs 污染之被動監測指標植物。

(關鍵詞：多環芳香族碳氫化合物 (PAHs) 分析、大花咸豐草、葉片)

緒 言

有機污染物為環境污染的一個嚴重問題，所有工業化國家的人民均難以避免暴露於這些污染物。多環芳香族碳氫化合物

(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons , 簡稱 PAHs) 為重要的有機污染物之一群，PAHs 係由二個或多個苯環互相鍵結形成之碳氫化合物，蒸氣壓介於 10^{-4} – 10^{-11} mmHg 之間，與一般化學物之蒸氣壓比較，室溫下

* 通訊作者。E-mail: yhl@tactri.gov.tw

屬於半揮發性有機化合物 (SVOCs, Semi-Volatile Organic Compounds), 揮發性是隨著分子量之增加而降低。PAHs 之水中溶解度低, 脂溶性高。PAHs 經由不同途徑污染水、土壤、空氣及植物等, 因其化學穩定性高, 在自然環境中存在時間久, 具累積性, 隨食物鏈傳遞而增大濃度, 毒害作用變大, 其在植體中之累積更間接影響人類。國際癌症研究中心已報告有多種 PAHs 具致變性或致癌性^(13, 14), 已確認具致癌性的 PAHs 有三十種以上, 是已知的致癌化學物中最龐大的一群, 其中以 benzo(a)pyrene (BaP) 之致癌性最強⁽⁶⁾。美國環保署將其中之 16 種 PAHs 列為優先評估之項目, 分別為: naphthalene、acenaphylene、acenaphthene、fluorene、phenanthrene、anthracene、fluoranthene、pyrene、benzoanthracene、chrysene、benzo(b)fluoranthene、benzo(k)fluoranthene、benzo(a)pyrene、dibenzoanthracene、benzoperylene 及 indenopyrene 等。

PAHs 之來源大多係由有機物質之不完全燃燒所產生。自然來源有森林大火或火山爆發, 但只佔極少量, 人類活動才是 PAHs 之主要來源, 如: 汽車廢氣、住宅加熱系統、廢棄物燃燒、石油的熱裂解、工廠鍋爐燃燒排放等。有關 PAHs 化合物形成之反應機制尚未十分了解, 一般而言, 當碳氫化合物燃燒時, 常伴隨熱解 (pyrolysis) 或熱合成 (pyrosynthesis) 反應而產生 PAHs, 但由於燃燒、熱解過程參與的反應物成份複雜, 不同污染源周邊大氣中之 PAHs 種類及含量會有差異, 對環境之影響也就有所不同。Harrison 等⁽¹⁰⁾證實英國伯明罕都會區大氣中之 PAHs 主要污染來源為交通車輛。Lee 等⁽¹⁵⁾指出台灣交通流量高的地區之 PAHs 平均濃度為 8110 ng/m³, 為一般都市及郊區大氣之 5.3 至 8.3 倍。台灣南部石化工業區大氣中之 PAHs 濃度明顯較其他區域高⁽¹⁾。Chao 等

⁽⁷⁾發現, 寺廟空氣中因燒香其 PAHs 濃度為 6258-8888 ng/m³, 以三環之 acenaphylene 濃度最高。

評估污染物的存在, 除利用儀器直接監測外, 具生物累積性之污染物亦可由植體中污染物含量之分析得知。由植物上污染物之累積可證明點源污染範圍, 亦可用於測定區域性或全球性污染之形式⁽¹⁶⁾。植被 (vegetation) 是空氣污染物的重要吸收庫 (sink), 利用植被可表示環境受污染的程度, 其又以葉片為空氣污染物之最佳接受者。歐洲許多國家曾利用多花黑麥草 (*Lolium multiflorum*) 植體中的氟含量來推估空氣中氟化物的含量以監測空氣品質。Wegener 等⁽¹⁷⁾利用泥炭蘚監測工廠週邊大氣中重金屬之擴散污染範圍而達監測環境品質之目的。徐慈鴻等⁽³⁾指出, 磚窯廠週邊作物及自生草本植物受大氣中氟污染之影響, 植體中氟累積量隨著與污染源距離增加而減少。李貽華等⁽²⁾發現, 磁磚廠周邊野生草類等有累積高量氟化物之特性, 植體中氟累積量隨著與污染源距離增加而減少, 野生草類是很好的氟污染被動監測指標植物。1980 年代研究證明松針及植物葉片可累積空氣中之有機污染物^(5, 8), 從此, 探討有機污染物污染情形, 除直接自空氣中取樣分析外, 亦可利用植物來監測污染情形。台灣地區大氣中的有機污染物污染是否會沉降於植體表面而由植物吸收、累積, 是極待探討的問題。本研究主要是建立植物葉片中 PAHs 之標準檢驗方法, 並對污染源周邊植物之 PAHs 含量進行調查。

材料與方法

供試植物

以台灣地區常見之野生植物為分析對象, 進行 PAHs 回收率試驗, 進行之植物包括:

1. 大花咸豐草 (*Bidens pilosa* L. var. *radiata* (Bl.) Sherff)
2. 紫花霍香薊 (*Ageratum houstonianum* Mill.)
3. 昭和草 (*Crasscephalum crepidioides* (Benth.) S. Moore)
4. 野莧 (*Amaranthus viridis* L.)
5. 構樹 (*Broussonetia papyrifera* L.)
6. 榕樹 (*Ficus microcarpa* L.)

標準品及分析藥品

1. PAHs 標準品: 以美國環保署列為優先評估之 16 種 PAHs 為分析項目, 分析標準品購自 CHEM SERVICE, 純度為 99.0%。分別為: naphthalene、acenaphylene、acenaphthene、fluorine、phenanthrene、anthracene、fluoranthene、pyrene、benzoanthracene、chrysene、benzo(b)fluoranthene、benzo(k)fluoranthene、benzo(a)pyrene、dibenzoanthracene、benzoperylene 及 indenopyrene。
2. PAHs 分析標準品製備: 取 1000 $\mu\text{g/mL}$ 之 16 種 PAHs 之混和標準品原液溶於 100 mL 之氘甲烷作為 10 ppm 標準溶液。自 10 ppm 標準溶液中取 10 mL 置於 100 mL 定量瓶中, 以氘甲烷定量至 100 mL, 是為 1 ppm 之標準溶液。分別取 1 ppm 之標準溶液 2、4、6、8 與 10 mL 放入 10 mL 之定量瓶中, 氘甲烷稀釋定量為 10 mL, 即為進行檢量線測定之一序列標準溶液(0.2、0.4、0.6、0.8 及 1.0 $\mu\text{g/mL}$)。
3. 分析藥品: 氘甲烷 (acetonitrile, CH_3CN , HPLC 級) 購自 Merck 公司; 二氯甲烷 (dichloromethane, CH_2Cl_2 , AR 級)、環己烷 (cyclohexane, AR 級) 及正己烷 (*n*-hexane, AR 級) 購自 Mallinckrodt 公司; 矽膠 (silica gel, 100-200mesh) 購自 Aldrich 公司; 矽

酸鎂固相萃取管 (florisil, 1000 mg/6 mL) 購自 SUPELCO 公司; 氧化鋁 (aluminum oxide, 70-230 mesh) 及無水硫酸鈉 (sodium sulfate, Na_2SO_4) 購自 Merck 公司。

分析方法

1. 萃取

取 20 g 葉片樣品置於打碎瓶中, 加 100 mL 二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 以均質機打碎 1 分鐘, 抽出液抽氣過濾 (Whatman No.1 濾紙) 除去濾渣, 濾液移入分液漏斗中, 加 20 mL 飽和食鹽水, 搖盪 1 分鐘, 取下層 (二氯甲烷層)。萃取液加 20 g 無水硫酸鈉脫水, 脫水後萃取液以減壓濃縮法濃縮至乾, 加 5 mL 之正己烷 (*n*-hexane), 待淨化。

2. 淨化

本研究共測試三種淨化方法, 比較其淨化效果, 分別為矽酸鎂固相萃取管、矽膠玻璃管柱及氧化鋁玻璃管柱等。

- (1) 矽酸鎂固相萃取法 (florisil solid phase extraction, SPE) 淨化: 以矽酸鎂萃取匣 (florisil cartridge, 1000 mg/6 mL) 為淨化管柱, 先依序以 3 mL 正己烷、3 mL 二氯甲烷、3 mL 甲醇 (methanol) 淋洗, 流速為 3-5 mL/min 處理備用。將 5 mL 之正己烷萃取液倒入萃取管中, 待萃取液完全通過萃取管後, 以 15 mL 之正己烷將 PAHs 淋洗出, 收集淋出液, 以氮氣吹乾定量至 1 mL。以 0.45 μm 濾膜過濾, 待 HPLC 儀器分析。
- (2) 矽膠玻璃管柱法⁽⁹⁾: 淨化用之玻璃管柱 (直徑 2 cm) 最下層填充 5 g 無水硫酸鈉, 中層為 7g 矽膠 (silica gel, 100-200 mesh), 矽膠加水去活化 (deactive, 含 15% H_2O , v/w); 最上層為 5 g 無水硫酸鈉, 淨化管以 10 mL 環己烷 (cyclohexane) 先潤濕, 倒入萃取液, 待萃取液完全進入淨化管柱

中，最先之 10 mL 淋洗液棄之，再以 100 mL 淋洗，收集淋洗液，淋洗液以減壓濃縮法濃縮至乾，以氫甲烷將濃縮瓶之抽出物洗至定量瓶中，以氮氣吹乾定量，定量至 1 mL，以 0.45 μm 濾膜過濾，待 HPLC 儀器分析。

- (3) 氧化鋁玻璃管柱法：參考 Howsam 等⁽¹¹⁾ 之淨化方法並稍作修改，淨化之玻璃管柱（直徑 2cm）最下層填充 5 g 無水硫酸鈉，中層為 7g 氧化鋁（aluminum oxide, 75–230 mesh，加水去活化（含 5% 水，v/w）；最上層為 5 g 無水硫酸鈉，淨化管以 10 mL 正己烷先潤濕，倒入萃取液，待萃取液完全進入淨化管柱中，以 50 mL 正己烷淋洗 3 次，收集淋洗液，合併，淋洗液以減壓濃縮法濃縮至乾，以氫甲烷將濃縮瓶之抽出物洗至定量瓶中，定量至 1 mL，以 0.45 μm 濾膜過濾，待 HPLC 儀器分析。

3. 儀器分析

分析之 16 種 PAHs 中之 acenaphylene 以螢光檢測器無法檢測，另以 UV 檢測器（230nm）檢測。其他 15 種 PAHs 則螢光檢測器之敏感度較佳，故每一樣品以 2 種檢測器判定分析結果。

HPLC: 1100

Column: Vydac C₁₈ 5 μm (4.6mm x 250mm)

Mobile phase:

Flow rate: 1.5 mL/min

Gradient:

At 2 min 60% CH₃CN (in H₂O)

At 15 min 100% CH₃CN (in H₂O)

At 22.5 min 100% CH₃CN (in H₂O)

At 23 min 60% CH₃CN (in H₂O)

Detector: UV (230nm), Fluorescence

污染源周邊植物之 PAHs 含量調查

1. 採樣地點

就下列可能產生 PAHs 污染之污染源

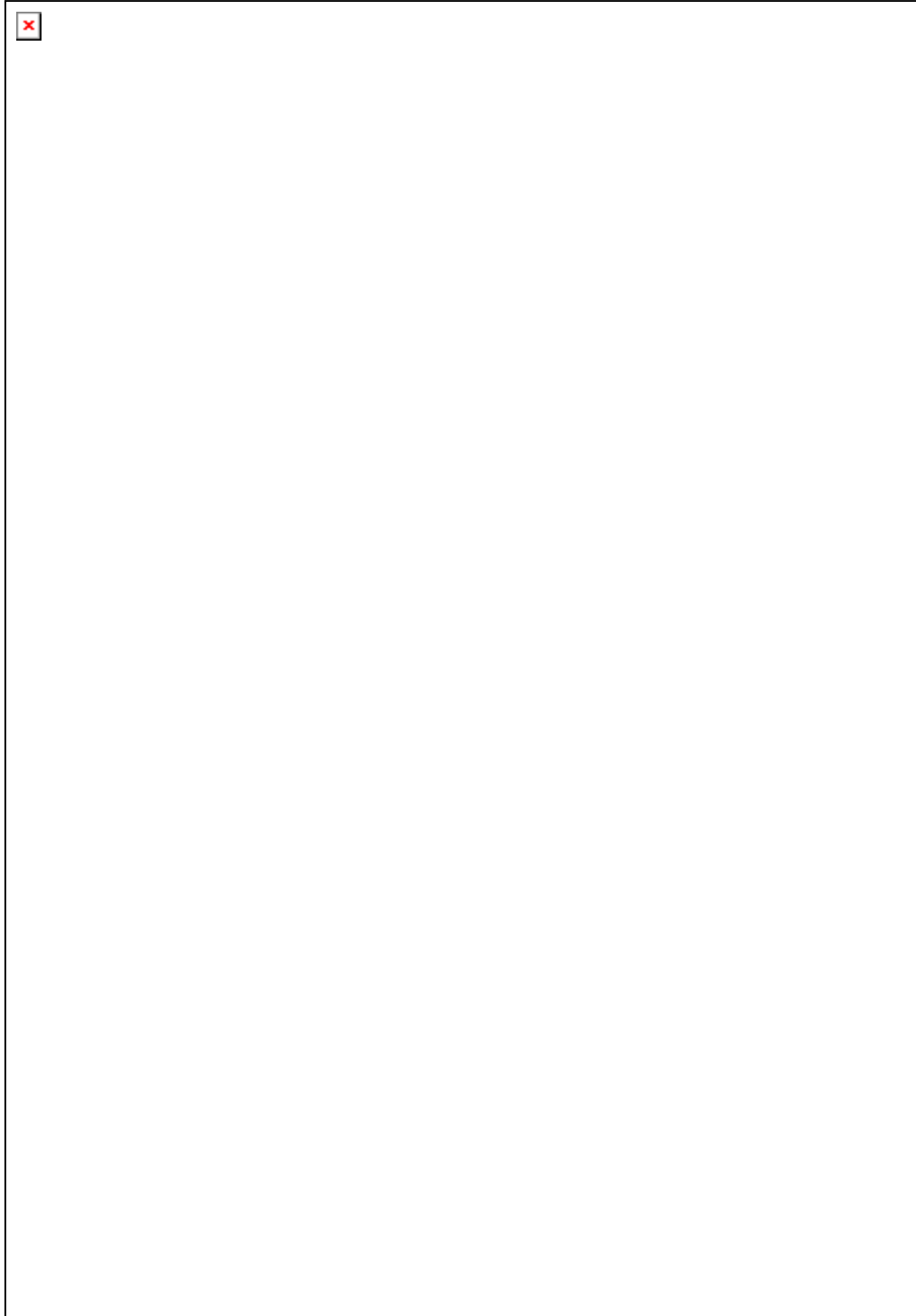
周邊採集野生植物進行 PAHs 含量調查：

- (1) 台中市文山垃圾焚化廠：於 1995 年 5 月正式運轉。除垃圾焚化廠外，周邊有垃圾掩埋場、環保公園、蔗園、番薯田、非耕地等。
- (2) 台中縣后里鄉垃圾焚化廠：2000 年 5 月正式運轉。除垃圾焚化廠外，周邊有垃圾掩埋場、環保公園及農田。
- (3) 彰化縣溪洲鄉垃圾焚化廠：2000 年 9 月正式運轉。周邊主要作物以水稻、甘蔗及橡果等。
- (4) 苗栗縣頭份工業區：1976 年設置，以石化工業為主，附近作物以水稻、玉米及蔬菜為主。

2. 植物樣品

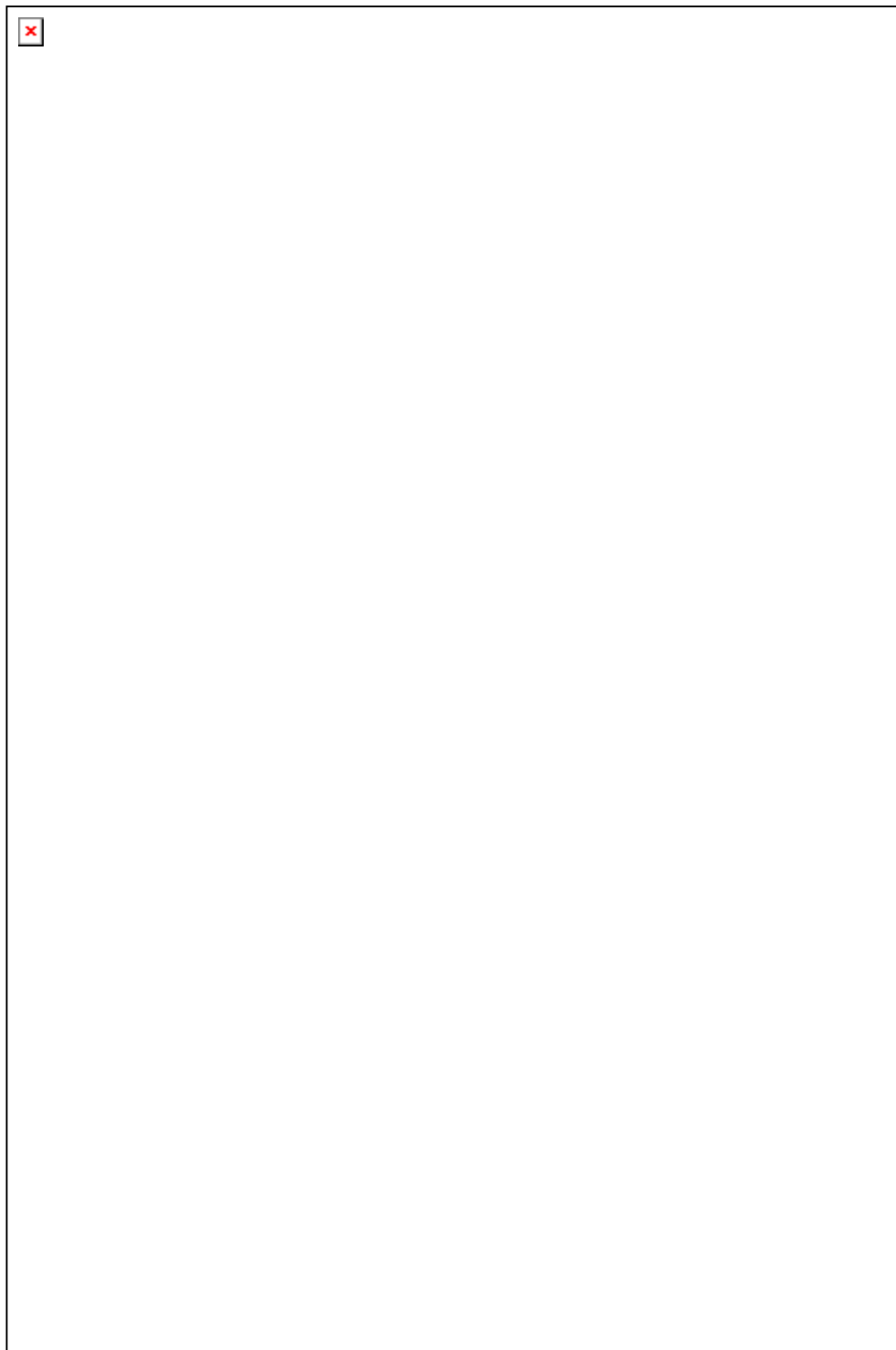
以上述污染源周邊之常見野生植物為採樣對象，檢測葉片中之 PAHs 含量，以了解周邊植物受 PAHs 污染情形。2000 年採樣時，台中縣后里垃圾焚化廠及彰化縣溪洲垃圾焚化廠尚未開始運作，調查結果可作為垃圾焚化廠運作前之背景資料。文山垃圾焚化廠已運作多年，分析結果可作新、舊垃圾焚化廠之比較。並於台中縣霧峰鄉藥毒所溫室或周邊選擇相同之植物作為對照組，探討不同污染區大氣中之 PAHs 是否在植物葉片中有累積情形。植物採樣後取其葉片切碎，混合均勻後裝罐，置於 -10℃ 下冷凍保存，待分析時取出。不同植物之採樣方法分述如下：

- (1) 一年生雜草：包括菊科之大花咸豐草、紫花霍香薊及昭和草等。分別採 10–20 株混合為一樣品，每一樣品取植株上完全展開之成熟葉片，將葉片切碎混合為一樣品。
- (2) 榕樹：選植株四株，每株取一枝條，採枝條上完全展開之所有成熟葉片，切碎葉片混合為一樣品。
- (3) 構樹：選植株二株，剪取具 20 片以上葉片之枝條 2 株，將完全展開之成熟葉全採切碎混合為一樣品。



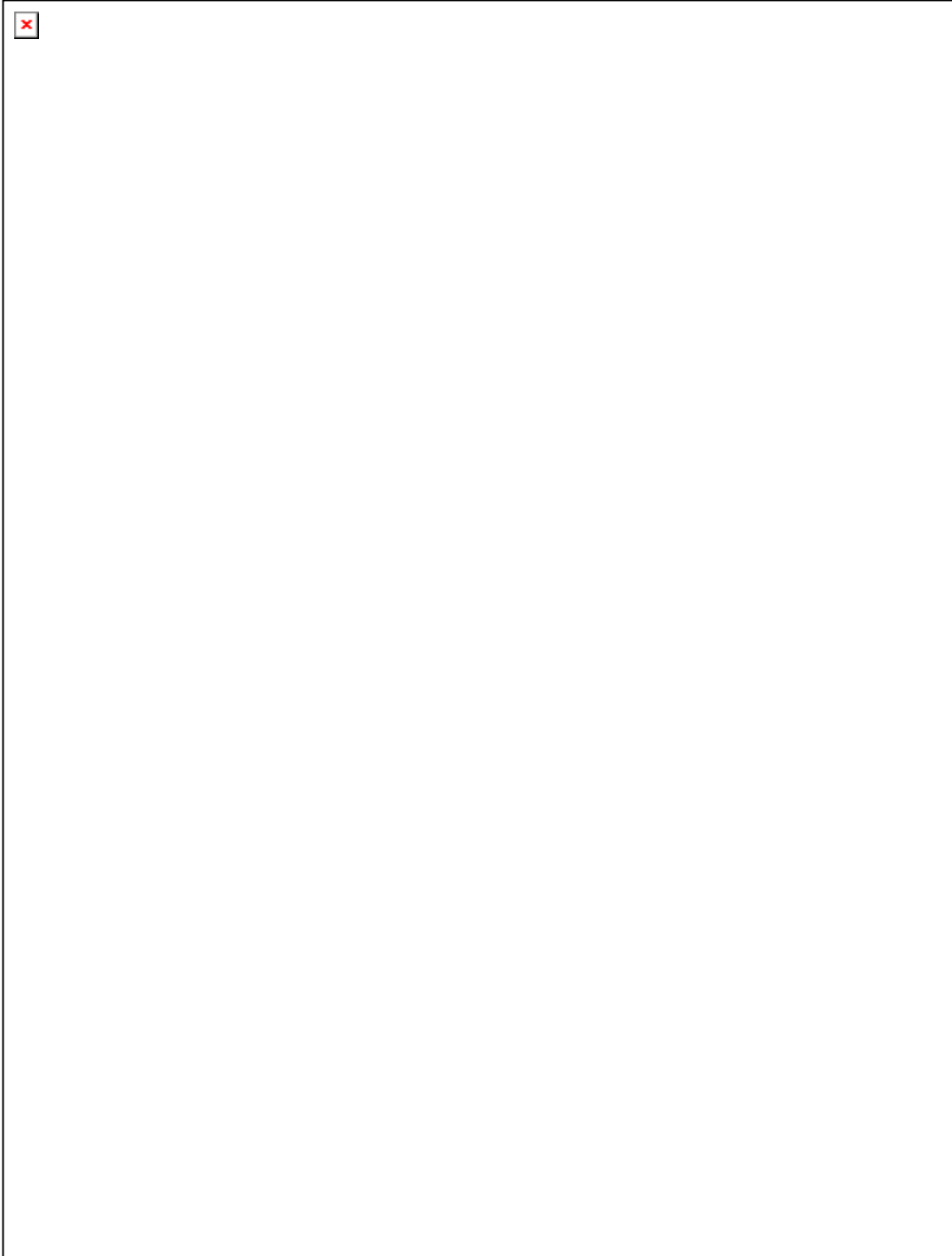
圖一、16 個多環芳香族碳氫化合物以高效液態層析儀分析之檢量線圖。(下頁續)

Fig. 1. Standard curves of the 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) analyzed by HPLC.



圖一、16 個多環芳香族碳氫化合物以高效液態層析儀分析之檢量線圖。(續)

Fig. 1. Standard curves of the 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) analyzed by HPLC. (cont'd).



圖二、16 個多環芳香族碳氫化合物以高效液態層析儀分析圖譜。(a)：螢光檢測器；(b)：紫外光檢測器。

Fig. 2. HPLC chromatograms of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). (a) Fluorescence detector, (b) UV detector.

結果與討論

檢量線

本實驗以各含 0.2 ppm、0.4 ppm、0.6 ppm、0.8 ppm 及 1.0 ppm 五種濃度之 16 種 PAHs 之混合標準液做檢量線，各取 10 μ L 注入 HPLC，以所得波峰高度對濃度作迴歸分析。16 個 PAHs 類化合物之檢量線圖見圖一，檢量線之相關係數 R 在 0.9950–0.9999 間，顯示此範圍內可就樣品作正確定量分析。標準品之層析圖如圖二。

淨化方法比較

以大花咸豐草為分析介質探討不同淨化方法之效果。分別添加 1.0 μ g 之標準溶液（含 16 種 PAHs 混合標準品）於大花咸

豐草葉片樣品中，進行回收率試驗，六重複，分別依上述三種淨化方法進行回收率試驗，同時各作空白試驗（blank）以為比較，試驗結果見表一。

以矽酸鎂固相萃取管進行大花咸豐草葉片 PAHs 添加試驗之回收率範圍為 38.4–74.1%，其中 naphthalene、acenaphylene、acenaphthene 及 phenanthrene 四種 PAH 因受雜質干擾而無法檢測出，其餘可檢測之 PAHs 回收率亦不佳，回收率之標準偏差在 9.1–14.8%。固相萃取法漸為大家採用且被推薦為標準方法，主要是因為固相萃取法可節省有機溶劑使用量之優點，由空白試驗知本方法無法完全除去植體中之其他成份，會干擾儀器之分析，故不適合於植物葉片之 PAHs 分析。以矽膠玻璃管柱淨化

表一、大花咸豐草不同淨化方法之 PAHs 回收率

Table 1. Recovery rates (%) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in leaves of *Bidens pilosa* var. *radiata* using different cleanup methods

PAH	Recovery (%) ¹⁾		
	Florisil SPE	Silica gel column	Aluminum oxide column
naphthalene	- ²⁾	35.7 \pm 11.4	50.5 \pm 4.9
acenaphylene	-	-	57.9 \pm 2.1
acenaphthene	-	53.6 \pm 10.1	63.6 \pm 1.9
fluorene	38.5 \pm 10.3	48.7 \pm 8.7	59.8 \pm 1.9
phenanthrene	-	51.3 \pm 7.4	69.1 \pm 1.8
anthracene	38.4 \pm 11.0	49.8 \pm 9.2	69.8 \pm 2.1
fluoranthene	45.3 \pm 14.8	51.6 \pm 7.4	68.0 \pm 2.8
pyrene	69.7 \pm 10.8	59.7 \pm 8.3	73.7 \pm 2.2
benzoanthracene	56.4 \pm 12.1	61.3 \pm 6.0	79.9 \pm 1.8
chrysene	71.3 \pm 12.7	67.3 \pm 5.9	87.7 \pm 1.4
benzo(b)fluoranthene	68.1 \pm 11.3	68.3 \pm 6.5	83.6 \pm 2.2
benzo(k)fluoranthene	65.7 \pm 13.4	66.2 \pm 8.9	86.5 \pm 1.6
benzo(a)pyrene	66.3 \pm 9.1	69.8 \pm 6.6	82.0 \pm 1.6
dibenzoanthracene	69.1 \pm 14.9	67.1 \pm 7.9	89.9 \pm 1.0
benzoperylene	70.2 \pm 12.1	68.2 \pm 7.4	88.7 \pm 2.1
indeno(1,2,3-cd)pyrene	74.1 \pm 14.3	65.7 \pm 8.1	84.7 \pm 2.8

¹⁾ All values are the mean recovery rate \pm standard deviation of 6 replicate analyses.

²⁾ The noise of the equipment interfered with the reading.

方法之回收率在 35.7–69.8 % 間，其中之 acenaphylene 受雜質干擾而無法檢測出，回收率之標準偏差在 5.9–11.4 %，亦不適用於植物葉片之 PAHs 分析。

以氧化鋁玻璃管柱淨化方法之回收率範圍為 57.9–89.9 %，由空白試驗可知在 16 個 PAHs 出現之滯留時間 (retention time) 未受植體抽出液干擾。本方法可同時檢測 16 種 PAHs，回收率之標準偏差在 1.0–4.9 %。後二項淨化方法之平均回收率及標準偏差都符合分析方法開發之要求，而氧化鋁玻璃管柱淨化方法之回收率較其他淨化方法高，標準偏差較小，顯示操作誤差小，對樣品分析可作較正確定量。

以三種不同濃度 (0.2, 1.0 及 2.0 μg)

PAHs 標準品添加至大花咸豐草葉片進行回收率試驗，六重覆之結果見表二。高濃度 (2.0 μg) 添加試驗，16 種 PAHs 同時檢出之回收率範圍為 49.8–91.9 %，回收率之標準偏差在 1.3–4.8 % 間。中濃度 (1.0 μg) 添加試驗，16 種 PAHs 同時檢出之回收率範圍為 57.9–89.9 %，回收率之標準偏差在 1.0–4.9 % 間。低濃度 (0.2 μg) 添加試驗，16 種 PAHs 同時檢出之回收率範圍為 47.4–88.6 %，回收率之標準偏差在 1.3–5.3 % 間。顯示在 0.2–2.0 μg 範圍間可正確定量分析大花咸豐草葉片中 PAHs 含量。為確定本方法亦可適用於其他植物葉片之 PAHs 分析，也進行不同植物之回收率試驗。

表二、大花咸豐草葉片添加不同 PAHs 量之平均回收率

Table 2. Recovery rates (%) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on *Bidens pilosa* L. var. *radiata* leaves spiked with various concentrations of 16 PAHs

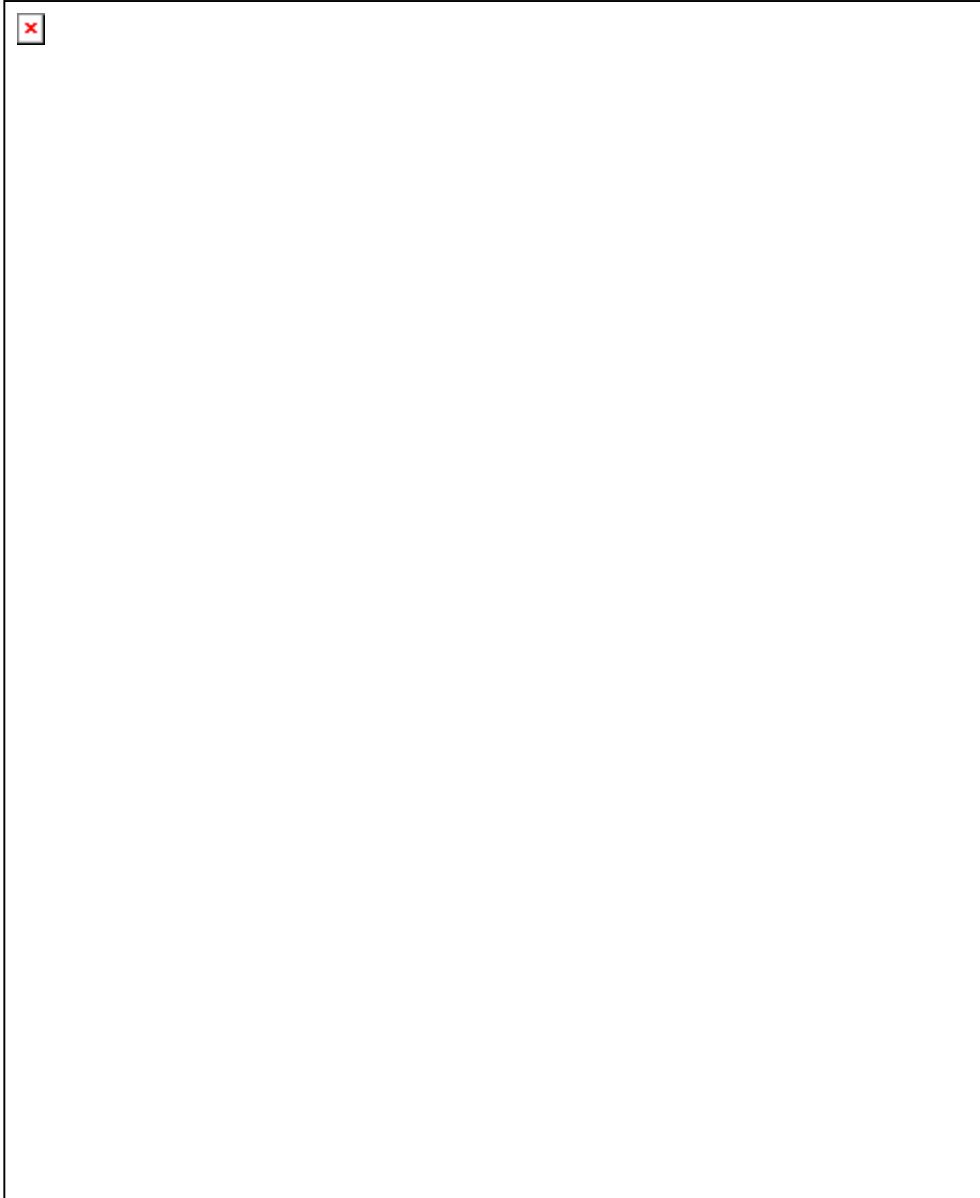
PAH	Recovery (%) ¹⁾		
	0.2 μg	1.0 μg	2.0 μg
naphthalene	47.4 \pm 6.0	50.5 \pm 4.9	49.8 \pm 4.8
acenaphylene	52.8 \pm 5.3	57.9 \pm 2.1	55.7 \pm 2.2
acenaphthene	64.3 \pm 3.4	63.6 \pm 1.9	65.6 \pm 1.9
fluorene	64.1 \pm 2.9	59.8 \pm 1.9	60.8 \pm 1.8
phenanthrene	68.9 \pm 2.3	69.1 \pm 1.8	71.5 \pm 1.8
anthracene	63.4 \pm 1.7	69.8 \pm 2.1	70.4 \pm 2.3
fluoranthene	69.0 \pm 3.1	68.0 \pm 2.8	68.9 \pm 2.8
pyrene	70.5 \pm 2.2	73.7 \pm 2.2	77.7 \pm 2.2
benzoanthracene	76.6 \pm 2.3	79.9 \pm 1.8	79.9 \pm 1.8
chrysene	77.6 \pm 2.0	87.7 \pm 1.4	87.7 \pm 1.4
benzo(<i>b</i>)fluoranthene	83.2 \pm 1.8	83.6 \pm 2.2	83.6 \pm 2.2
benzo(<i>k</i>)fluoranthene	83.2 \pm 1.6	86.5 \pm 1.6	88.4 \pm 1.3
benzo(<i>a</i>)pyrene	79.9 \pm 2.1	82.0 \pm 2.5	84.7 \pm 2.1
dibenzoanthracene	88.6 \pm 1.3	89.9 \pm 1.0	91.9 \pm 1.5
benzoperylene	86.9 \pm 4.7	88.7 \pm 2.1	89.3 \pm 2.2
indeno(1,2,3- <i>cd</i>)pyrene	85.9 \pm 3.7	84.7 \pm 2.8	86.4 \pm 2.7

¹⁾ All values are the mean recovery rate \pm standard deviation of 6 replicate analyses.

回收率

6 種植物葉片分別進行 3 個濃度之回收率試驗，每一種植物同時作空白試驗 (blank)，包括：野生植物 (大花咸豐草、紫花霍香薊、野萹、昭和草及構樹等) 及行道樹 (榕樹)。空白試驗結果顯示，除野

萹外，16 個 PAHs 出現之滯留時間 (retention time) 未受植體抽出液干擾 (圖三)。同種植物不同濃度間之回收率試驗結果差異不大 (表二)，比較不同植物之中濃度 (1.0 μg) 之回收率結果於表三。顯示 6 種植物中以大花咸豐草、紫花霍香薊及昭和草之回收



圖三、植體空白試驗之高效液態層析儀分析圖譜。(a)大花咸豐草；(b)構樹。

Fig. 3. HPLC chromatograms of blank *Bidens pilosa* var. *radiata* (a) and *Broussonetia papyrifera* (b). Dotted line, standard; black line, blank.

表三、不同植物葉片以 1 µg PAHs 添加處理之回收率(%)比較

Table 3. Recovery rates of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on various plant leaves spiked with 1 µg of each PAH

PAHs	Water solubility (mg/l)	Recovery(%) ¹⁾					
		<i>Bidens pilosa</i> var. <i>radiata</i>	<i>Ageratum</i> <i>houstonianum</i>	<i>Amaranthus</i> <i>viridis</i>	<i>Crasscephalum</i> <i>crepidioides</i>	<i>Broussonetia</i> <i>papyrifera</i>	<i>Ficus</i> <i>microcarpa</i>
naphthalene	31.7	50.5 ± 4.9 ²⁾	58.3 ± 4.3	28.4 ± 14.3	62.5 ± 4.3	46.1 ± 4.6	46.1 ± 4.5
acenaphylene	3.42	57.9 ± 2.1	60.2 ± 3.9	49.0 ± 4.4	60.8 ± 4.5	46.9 ± 2.0	45.3 ± 3.1
acenaphthene	3.26	63.6 ± 1.9	61.5 ± 4.2	45.1 ± 4.6	62.2 ± 3.8	48.6 ± 1.6	47.5 ± 3.0
fluorene	1.98	59.8 ± 1.9	63.4 ± 4.4	43.3 ± 5.7	84.0 ± 4.8	49.8 ± 1.9	73.2 ± 3.0
phenanthrene	1.29	69.1 ± 1.8	71.6 ± 1.9	47.1 ± 4.2	87.8 ± 3.7	53.1 ± 3.2	70.6 ± 4.0
anthracene	0.45	69.8 ± 2.1	70.9 ± 2.3	45.0 ± 4.0	67.6 ± 3.9	53.1 ± 3.0	72.9 ± 3.7
fluoranthene	0.26	68.0 ± 2.8	81.2 ± 1.4	45.5 ± 3.9	81.7 ± 3.7	54.3 ± 3.3	78.2 ± 3.9
pyrene	0.135	73.7 ± 2.2	77.8 ± 1.4	49.2 ± 5.0	83.6 ± 3.5	54.7 ± 3.6	75.1 ± 3.8
benzoanthracene	0.0057	79.9 ± 1.8	82.0 ± 1.2	55.0 ± 4.2	84.1 ± 4.1	76.8 ± 2.5	77.2 ± 3.8
chrysene	0.0051	87.7 ± 1.4	82.2 ± 1.4	58.6 ± 4.4	85.5 ± 3.9	74.3 ± 2.2	76.7 ± 4.0
benzo(b)fluoranthene	0.014	83.6 ± 2.2	88.3 ± 1.5	58.4 ± 4.9	90.1 ± 3.6	74.1 ± 2.3	80.8 ± 4.1
benzo(k)fluoranthene	0.0043	86.5 ± 1.6	85.6 ± 1.6	60.0 ± 4.9	89.9 ± 4.1	78.6 ± 0.8	81.4 ± 3.9
benzo(a)pyrene	0.0038	82.0 ± 2.5	85.5 ± 1.9	57.9 ± 3.0	89.6 ± 4.3	78.7 ± 2.4	78.8 ± 3.6
dibenzoanthracene	0.0023	89.9 ± 1.0	90.4 ± 1.4	71.2 ± 4.1	93.9 ± 4.6	75.9 ± 2.5	80.3 ± 3.9
benzoperylene	0.0012	88.7 ± 2.1	88.1 ± 2.1	65.0 ± 5.8	92.1 ± 4.1	81.6 ± 4.0	77.5 ± 4.2
indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.00053	84.7 ± 2.8	88.4 ± 1.2	60.2 ± 5.8	93.1 ± 2.5	72.2 ± 3.3	80.8 ± 3.5

¹⁾ Leaf samples were spiked with 1 µg of each of the 16 PAHs.

²⁾ All values are the mean recovery rate ± standard deviation of 6 replicate analyses.

率較佳，榕樹及構樹次之，野萵之回收率差且標準偏差值較高，可能因萃取過程發生乳化現象而受影響，顯示本方法不適用於野萵葉片中 PAHs 含量之分析，其他 5 種植物之回收率及標準偏差都符合分析方法開發之要求。

本分析方法可同時檢測植物葉片中之 16 種 PAHs，對水溶性低（脂溶性高）之 PAHs 類回收率較佳，包括五環之 benzo(b)fluoranthene、benzo(k)fluoranthene、benzo(a)pyrene、dibenzoanthracene 及六環之 benzoperylene、indeno(1,2,3-cd)pyrene。benzo(a)pyrene 具致癌性，許多報告認為是 PAHs 類之代表，在 5 種測試植物上的回收率介 78.7–89.6%，標準偏差為 1.9–4.3%，利用本方法探討植物葉片中具致癌性之 benzo(a)pyrene 含量亦符合分析方法開發之要求。16 個 PAHs 之偵測界限見表四。

表四、植物葉片 PAHs 分析之偵測界限

Table 4. Detection limits for the 16 polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) mixture

PAH	Detection limit (ng g ⁻¹)
naphthalene	7.23
acenaphylene	8.21
acenaphthene	4.31
fluorene	5.19
phenanthrene	2.82
anthracene	3.56
fluoranthene	2.74
pyrene	3.88
benzoanthracene	2.82
chrysene	1.96
benzo(b)fluoranthene	2.29
benzo(k)fluoranthene	1.27
benzo(a)pyrene	3.65
dibenzoanthracene	2.70
benzoperylene	1.86
indeno(1,2,3-cd)pyrene	2.63

污染源周邊植物之 PAHs 含量

利用上述之分析方法探討不同污染源周邊植物受 PAHs 污染情形。2000 年於三個垃圾焚化廠及一個工業區調查周邊植物 PAHs 含量之結果列於表五，文山垃圾焚化廠周邊植物葉片所測得 PAHs 之樣品數之比例較高，16 件樣品中有 6 件測得 PAHs，受污染樣品比例為 37.5%，其中 5 件為大花咸豐草、1 件為榕樹，最常測得之 PAH 為 phenanthrene，濃度為 8.64–40.14 ng/g；其次為 chrysene，濃度為 4.62–8.96 ng/g；未檢測到具致癌性之 benzo(a)pyrene。紫花霍香薊及構樹葉片皆未偵測到 PAHs。文山垃圾焚化廠於 1995 年 5 月已正式運轉，周邊植物已有 PAHs 累積，顯示本區域已有 PAHs 污染情形發生。所採之 3 件榕樹樣品中有 1 件測得 PAHs，5 件大花咸豐草樣品皆測得 PAHs，顯示大花咸豐草對 PAHs 具高累積性。

分別自后里及溪洲垃圾焚化廠周邊所採之 16 及 11 件樣品中，皆未測得 PAHs。后里鄉及溪洲鄉垃圾焚化廠為新

建之垃圾焚化廠，採樣時尚未開始運轉，其周邊大氣中應無因廢棄物燃燒所造成之 PAHs 污染。后里及溪洲垃圾焚化廠已分別於 2000 年 5 月及 9 月陸續開始運作，將繼續監測以了解焚化廠開始運作後對周邊植物之影響。

頭份工業區所採之 12 件樣品中有 5 件測得 PAHs，受污染樣品比例為 41.7%，其中 4 件為大花咸豐草、1 件為榕樹，最常測得之 PAH 為 phenanthrene，濃度為 22.53–49.22 ng/g；其次為 pyrene，濃度為 3.99–13.57 ng/g；再其次為 chrysene，濃度為 5.43–13.54 ng/g。顯示頭份工業區產生 PAHs 污染，亦有累積於周邊植物葉片上之現象。5 件大花咸豐草有 4 件測得 PAHs，紫花霍香薊及構樹葉片皆未偵測到 PAHs，累積量亦以大花咸豐草較高。Alfani 等⁽⁴⁾認為植物可作為暴露大氣中 PAHs 之定量指標，因土生土長之植物種類除已適應區域環境且對空氣污染物 PAHs 有忍受性，非常適合作為監測指標。Hwang 等⁽¹²⁾於 1998 年針對韓國、墨西哥與美國三個國

表五、不同污染源周邊不同種類植物葉片中受 PAHs 污染件數

Table 5. Number of leaf samples contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different polluted areas

Species	Wenshan incinerator		Houli incinerator		Sijhou incinerator		Toufen industrial park	
	No. of samples analyzed	No. of samples polluted	No. of samples analyzed	No. of samples polluted	No. of samples analyzed	No. of samples polluted	No. of samples analyzed	No. of samples polluted
<i>Bidens pilosa</i> var. <i>radiata</i>	5	5	5	0	5	0	5	4
<i>Ageratum</i> <i>houstonianun</i>	4	0	3	0	3	0	2	0
<i>Crasscephalum</i> <i>crepidioides</i>	- ¹⁾	-	2	0	1	0	-	-
<i>Broussonetia</i> <i>papyrifera</i>	4	0	4	0	2	0	3	0
<i>Ficus</i> <i>microcarpa</i>	3	1	2	0	-	-	2	1
Total	16	6	16	0	11	0	12	5

¹⁾ - : Species does not exist in the sampled area.

家的松樹進行針葉中 PAHs 的組成與含量研究，以針葉所含 PAHs 種類可推測污染來源類別。本研究由不同污染源周邊野生植物之 PAHs 含量調查結果發現，生長於污染源周邊之大花咸豐草 PAHs 累積量較其他植物高，未發現有受害徵狀，顯示對 PAHs 污染具忍受性，可作為台灣地區 PAHs 污染之監測指標植物。

結 論

本研究所建立之方法可同時檢測植物葉片中 16 種 PAHs 之含量，本方法可適用於大花咸豐草、紫花霍香薊、昭和草、構樹及榕樹等植物葉片中 16 種 PAHs 含量之檢測。以本方法進行污染源周邊之植物樣品檢測，結果顯示本研究所建立之方法可實際用於污染源周邊植物 PAHs 累積之監測。

以現場之自生植物作為被動生物監測是可行且較經濟之空氣污染監測方法，且葉片取樣容易，可普遍地監測大氣中之 PAHs 污染。本研究發現，大花咸豐草可作為台灣地區監測 PAHs 污染之監測指標植物，主要原因為：1. 大花咸豐草是台灣極普遍之菊科野草，對環境已產生適應性；2. 對 PAHs 具累積性，葉片上累積之 PAHs 較其他植物為高；3. 對 PAHs 污染具忍受性，生長於污染源周邊之大花咸豐草未曾發現有受害徵狀。

引用文獻

1. 李俊璋、蕭安凱。1996。石化工業區附近大氣中揮發性有機物質特徵成分與致突變關係之研究。第十三屆空氣污染控制技術研討會論文集，第 1021-1032 頁。中華民國環境工程學會編印。台北。
2. 李貽華、徐慈鴻、蔣慕琰。2003。磁磚廠周邊茶樹及雜草受氟害之徵狀及氟累積量之研究。台灣農業化學與食品科學期刊 41：87-94。
3. 徐慈鴻、李貽華、蔣慕琰。1999。磚窯廠周邊香蕉及檳榔氟化物累積及葉部傷害。中國農業化學會誌 37：489-497。
4. Alfani, A., Maisto, G., Prati, M. V., and Baldantoni, D. 2001. Leaves of *Quercus ilex* L. as biomonitors of PAHs in the air of Naples (Italy). Atmos. Environ. 35: 3553-3559.
5. Buckley, E. H. 1982. Accumulation of airborne polychlorinated biphenyls in foliage. Science 216: 520-522.
6. Canadian Environmental Protection Act (CEPA). 1994. Priority Substances List Assessment Report. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Health Canada and Environment Canada. Ottawa, Ontario. 68 pp.
7. Chao, H. R., Lin, T. C., and Hsieh, J. H. 1997. Composition and characteristics of PAH emissions from Taiwanese temples. J. Aerosol Sci. 1: S303-S304.
8. Gaggi, C., Bacci, E., Calamari, D., and Fanelli, R. 1985. Chlorinated hydrocarbons in plant foliage: an indication of the tropospheric contamination level. Chemosphere 14: 1673-1686.
9. Grimmer, G., and Bohnke, H. 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons profile of high protein foods, oil and fats by gas chromatography. J. Assoc. Offic. Chem. 58: 724-733.
10. Harrison, R. M., Smith, D. J. T., and Luhana, L. 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U. K. Environ.

- Sci. Technol. 30: 825-832.
11. Howsam, M., Jones, K. C., and Ineson, P. 2000. PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. I. Concentrations and profiles. *Environ. Pollut.* 108: 413-424.
 12. Hwang, H. M., Wade, T. L., and Sericano, J. L. 2003. Concentration and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico, and United States. *Atmos. Environ.* 37: 2259-2267.
 13. International Agency for Research on Cancer (IARC) 1983. Polynuclear Aromatic Compound. Part 1. Chemicals, Environmental and Experimental Data. Working Group on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. IARC, Vol. 32, Lyon, France. 124 pp.
 14. Jacob, J. 1996. The significance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens. *Pure Appl. Chem.* 68: 301-308.
 15. Lee, W. J., Wang, Y. F., Lin, T. C., Chen, Y. Y., Lin, W. C., Ku, C. C., and Chen, J. T. 1995. PAH characteristics in the ambient air of traffic-source. *Sci. Total Environ.* 159: 185-200.
 16. Simonich, S. L., and Hites, R. A. 1994. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 28: 939-943.
 17. Wegener, J. W. M., van Schaik, M. J. M., and Aiking, J. 1992. Active biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons by means of mosses. *Environ. Pollut.* 76: 15-18.

ABSTRACT

Lee, Y. H.^{1,2*}, Shyu, T. H.¹, Li, G. C.¹, and Chen², M. Y. 2005. Development of a high-performance liquid chromatographic method for detecting contents of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in leaves. *Plant Prot. Bull.* 47: 155-168. (¹ Plant Toxicology Division, Taiwan Agricultural Chemicals and Toxic Substances Research Institute, Council of Agriculture, Wufeng, Taichung 413, Taiwan (ROC); ² Department of Life Sciences, National Chung-Hsing University, Taichung 402, Taiwan (ROC))

A precise method was developed for detecting 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by high-performance liquid chromatography (HPLC) with a fluorescence and UV detector. Leaf samples were extracted with a dichloromethane solvent. The extract was then cleaned up using an aluminum oxide column before being subjected to HPLC analysis. The correlation coefficients of the linear standard curves of the 16 PAHs were 0.9950–0.9999. Recovery rates of the 16 PAHs ranged 47.4%–88.6%, 50.5%–89.9%, and 49.8%–91.9% at spiked levels of 0.2, 1.0, and 2.0 µg, respectively. Based on the developed method, all 16 PAHs could successfully be simultaneously determined from leaves of *Bidens pilosa* var. *radiata*, *Ageratum houstonianum*, *Crasscephalum crepidioides*, *Broussonetia papyrifera*, and *Ficus microcarpa*. When the method was applied to 55 leaf samples from different sites in the vicinity of pollution sources, PAHs concentrations were detected on 11 samples. *Bidens pilosa* var. *radiata* accumulated higher levels of PAHs than the other species. It is a widespread plant and is relatively tolerant of PAHs. It may be a suitable naturalized species in Taiwan for monitoring atmospheric PAHs pollution.

(Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), analysis, *Bidens pilosa* var. *radiata*, leaves)

*Corresponding author. E-mail: yhl@tactri.gov.tw

